

## SINTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NUEVOS MATERIALES PERTENECIENTES A LOS SISTEMAS $(Y,Zr)In_{1-x}A_xO_3$ ( $A=Mn, Fe, Cu$ Y $x= 0, 0.05$ Y $0.1$ ) CON POTENCIAL APLICACIÓN COMO PIGMENTOS O LUMINOFOROS INORGÁNICOS

*Isabel Rubio<sup>1</sup>, Julián Aguirre<sup>1</sup>, Enrique Mejía Ospina<sup>2</sup>, Gilles Gauthier<sup>1\*</sup>*

<sup>1</sup> Grupo de Investigación en Química Estructural (GIQUE), Centro de Materiales y Nanociencias (CMN) - Universidad Industrial de Santander (UIS), Bucaramanga, Colombia.

<sup>2</sup> Laboratorio de Espectroscopia atómica y molecular (LEAM), Centro de Materiales y Nanotecnología (CMN) - Universidad Industrial de Santander (UIS), Bucaramanga, Colombia.

\* Contacto: gilgau@uis.edu.co

### RESUMEN

Este trabajo se centra en la síntesis, caracterización estructural y estudio de las propiedades ópticas de los materiales  $(Y,Zr)In_{1-x}A_xO_3$  ( $A = Mn, Fe$  y  $Cu$ ) ( $x= 0, 0.05$  y  $0.1$ ) con potencial aplicación como pigmentos o luminóforos inorgánicos ambientalmente amigables. Se confirma que la sustitución de  $Mn^{3+}$  y  $Fe^{3+}$  en el sitio de geometría bipirámide trigonal (BPT) de la estructura  $YInO_3$  genera un intenso color brillante azul y amarillo, respectivamente. La inserción de  $Cu^{2+}$  en el sitio BPT del ion  $In^{3+}$  se realiza sustituyendo el catión  $Y^{3+}$  por el dopante tetravalente  $Zr^{4+}$ . Los colores varían su tono e intensidad de acuerdo al tipo y cantidad de dopante. Los materiales obtenidos fueron analizados por Difracción de Rayos X de Polvo (DRXP) con la aplicación del método de Rietveld, el cual evidenció la existencia de la fase hexagonal formada a temperaturas superiores a  $1100^{\circ}C$ .

**Palabras claves:** *Óxido, Estructura, Rietveld, Propiedades ópticas, Pigmentos*

### ABSTRACT

This work focuses on the synthesis, structural characterization and study of the optical properties of materials  $(Y,Zr)In_{1-x}A_xO_3$  ( $A = Mn, Fe$  y  $Cu$ ) ( $x= 0, 0.05$  y  $0.1$ ) with potential application as pigments or environmentally friendly inorganic phosphors. It is confirmed that replacement of  $Mn^{3+}$  and  $Fe^{3+}$  in site trigonal bipyramidal geometry (BPT)  $YInO_3$  structure generates an intense bright blue and yellow color, respectively. The insertion of  $Cu^{2+}$  in the BPT site  $In^{3+}$  ion is performed by replacing the cation dopant  $Y^{3+}$  by tetravalent  $Zr^{4+}$ . The colors vary in pitch and intensity according to the type and amount of doping. Materials obtained were analyzed by X-Ray Diffraction Powder (XRPD) with the application of the Rietveld method, which revealed the existence of hexagonal phase formed at temperatures above  $1100^{\circ}C$ .

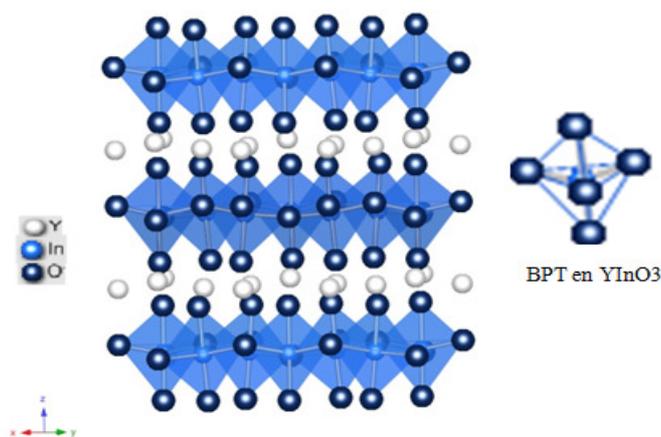
**Key words:** *Óxide, Structure, Rietveld, Optical properties, Pigments*

### 1 INTRODUCCIÓN

Los pigmentos son materiales que reproducen un color específico gracias a su selectividad para reflejar y absorber ciertas longitudes de onda ( $\lambda$ ) en el visible. Cuando la luz incide sobre un

pigmento, este absorbe ciertas  $\lambda$ , reflejando solo las  $\lambda$  perteneciente al color que reproduce el mismo. Estos materiales juegan un importante papel en la industria, teniendo un gran impacto en diversas aplicaciones tales como pinturas, plásticos, productos cerámicos y esmaltes. Sin embargo, la mayor parte de estos pigmentos son derivados de metales tóxicos, dentro de los cuales se destacan el cadmio, el cromo y el plomo [1, 2]. La escasez de pigmentos amigables con el medio ambiente y de baja toxicidad ha encaminado a la búsqueda de nuevos materiales que cumplan estos requisitos [3].

Se ha conocido recientemente una nueva familia de materiales cerámicos muy coloridos, de estequiometría  $AMO_3$ , en los cuales un metal de transición está introducido en una coordinación de iones oxígenos de geometría bipirámide trigonal (BPT) (ver Figura 1) [3,4,5]. La estructura misma, de tipo hexagonal, se basa en monocapas apiladas de O con secuencia ABACBCA. Los cationes A ocupan sitios octaédricos entre las capas CA y AC. Los cationes M residen dentro de las capas B, y tienen una coordinación bipiramidal trigonal. Hasta el momento, esta estructura es principalmente conocida para cationes trivalentes A, que pueden ser Y o alguna otra tierra rara pequeña [4]. En cambio, esta estructura se ha encontrado con cationes M tales como Al, Ga, In, Mn, Fe, 1:1 Cu/Ti, 2:1 Cu/V, o 3:1 Cu/Mo [4, 5,6].



**Figura 1.** Estructura cristalina de  $YInO_3$ . A la derecha, la coordinación bipiramidal trigonal (BPT) del ion  $In^{3+}$ .

Uno de los materiales que presenta esta característica estructural es el óxido  $YInO_3$ . El dopaje a bajas concentraciones de esta estructura con algunos metales de transición cambia radicalmente sus propiedades ópticas por la aparición de niveles de energía discretos, específicos del ion de transición en la simetría BPT, dentro de la brecha del indato, normalmente blanco [3,4]. Las primeras soluciones sólidas con esas características fueron en la serie hexagonal  $YIn_{1-x}Mn_xO_3$  ( $x = 0.025-0.1$ ) y condujeron a colores azules brillantes cuando el ion  $Mn^{3+}$  ocupa la coordinación BPT. Es interesante anotar que las longitudes de enlace M-O son casi iguales en ambos materiales (2,05 Å y 2,1 Å para  $YMnO_3$  e  $YInO_3$ ), lo que permite el reemplazo perfecto del uno por el otro, es decir una solución sólido sustitucional completa [3]. Un segundo estudio se enfocó en el reemplazo del ion  $In^{3+}$  por  $Fe^{3+}$  ( $YIn_{1-x}Fe_xO_3$  con  $x = 0.1$  a  $0.3$ ), conduciendo a colores intensos, yendo de amarillo a naranja, según la concentración de este dentro de la matriz [4]. Finalmente, en la solución sólida hexagonal  $Y(Cu_{0.5}Ti_{0.5})_{1-x}M_xO_3$  ( $M = Al, Ga$  e  $In$ ) se pudo

obtener un color verde característico de la estructura inicial  $YCu_{0.5}Ti_{0.5}O_3$  ( $x = 0.0$ ), el cual se hace intenso con pequeñas concentraciones de dopante ( $x = 0.1$ ) [6].

Como la investigación de la estructura  $YInO_3$  como matriz base para la obtención de nuevos pigmentos es limitada al dopaje con  $Mn^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$  y  $Cu^{2+}/Ti^{4+}$ , y considerando que existen numerosos trabajos que reportan sustituciones de Mn por Co, Ni, Cr, Ti, Ga y Al en  $YMnO_3$  [7, 8, 9], se puede pensar en una posible sustitución del ion  $In^{3+}$  en  $YInO_3$  por otros metales de transición como Co, Cu (sin mezclar con Ti) o Ni. Con base en lo anterior, y en caso de que no se pueda sustituir In por Co, Cu o Ni, debido a la preferencia de los últimos para una valencia +II, surgió la idea de modificar la matriz para permitir tal dopado, sustituyendo el catión  $Y^{3+}$  por un dopante tetravalente como  $Zr^{4+}$ , lo cual ha sido reportado para la estructura  $YMnO_3$  con solubilidad máxima para obtener la fase hexagonal deseada de  $x = 0.1$  [10]. De hecho, el dopaje con  $Zr^{4+}$  permite la presencia de valencia mixta  $Mn^{2+}/Mn^{3+}$  y hace que los parámetros de red  $a$  y  $c$  decrezcan al aumentar la cantidad de Zr [11].

## 2 MÉTODOS EXPERIMENTALES

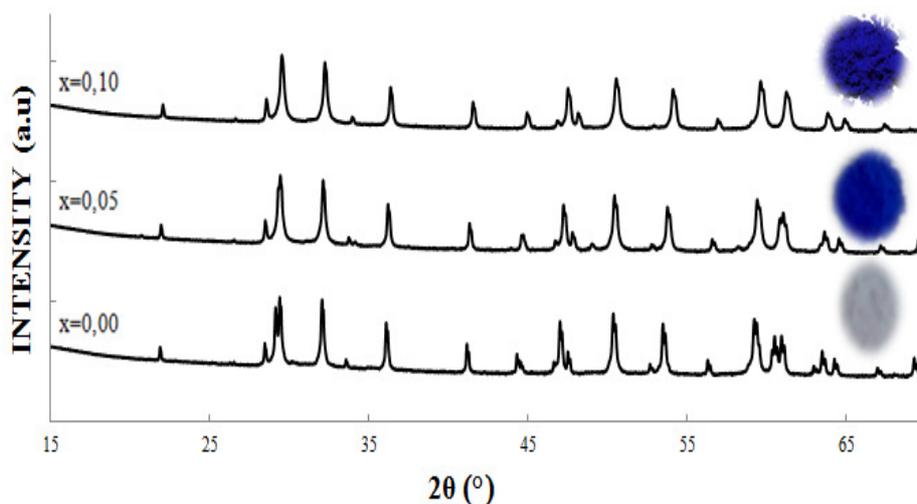
### 2.1 Síntesis y caracterización

Los materiales hexagonales  $(Y,Zr)In_{1-x}A_xO_3$  ( $A = Mn, Fe$  y  $Cu$ ) ( $x=0, 0.05$  y  $0.1$ ) fueron sintetizados por el método Sol Gel. Los reactivos utilizados corresponden a  $Y_2O_3$  (Alfa Aesar,  $\geq 99.99\%$ ),  $In(NO_3)_3 \cdot 3H_2O$  (Alfa Aesar,  $\geq 99.99\%$ ),  $Mn(NO_3)_3 \cdot 3H_2O$  (Alfa Aesar,  $\geq 98.5\%$ ),  $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  (Aldrich,  $\geq 99.9\%$ ),  $CuO$  (Alfa Aesar,  $\geq 99\%$ ) y  $ZrO(NO_3)_2$  (Alfa Aesar,  $\geq 99.9\%$ ). Cantidades estequiométricas de reactivos se disolvieron en 0.65 M de  $HNO_3$ . Ácido cítrico ( $H_3Cit$ ) disuelto en agua desionizada fue adherido a la solución anterior con una razón molar  $H_3Cit:Y=3:1$ . En el caso del hierro, se hicieron dos síntesis, una con razón más alta  $H_3Cit:Y=9:1$ , dando resultados diferentes (ver abajo). Las mezclas se calentaron a  $80^\circ C$ . Los geles obtenidos se secaron durante 3 h a  $500^\circ C$  y calcinados por 6 h a  $1100^\circ C$ ,  $1200^\circ C$  y  $1300^\circ C$  con molienda intermedia.

La identificación de las fases se realizó por difracción de rayos X de polvo (DRXP) utilizando un difractómetro de polvo BRUKER D8 ADVANCE funcionando en geometría Bragg Brentano con radiación  $Cu-K_{\alpha 1,2}$  y detector lineal LinxEye. El difractómetro fue operado en un rango de  $2^\circ$  a  $70^\circ$  ( $2\theta$ ) para análisis cualitativa y de  $2^\circ$  a  $140^\circ$  ( $2\theta$ ) con paso de  $0.01526^\circ$  en  $2\theta$  y tiempo de 1s/paso para análisis estructural más profunda. El refinamiento estructural se llevó a cabo por el método de Rietveld usando el programa FullProf [12] y su interface gráfica WinPLOTR [13]. Los espectros de reflexión difusa se tomaron en la región del espectro correspondiente a la radiación visible. Para ello, se empleó un espectrofotómetro UV-Visible Shimadzu UV-2401 PC.

### 3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

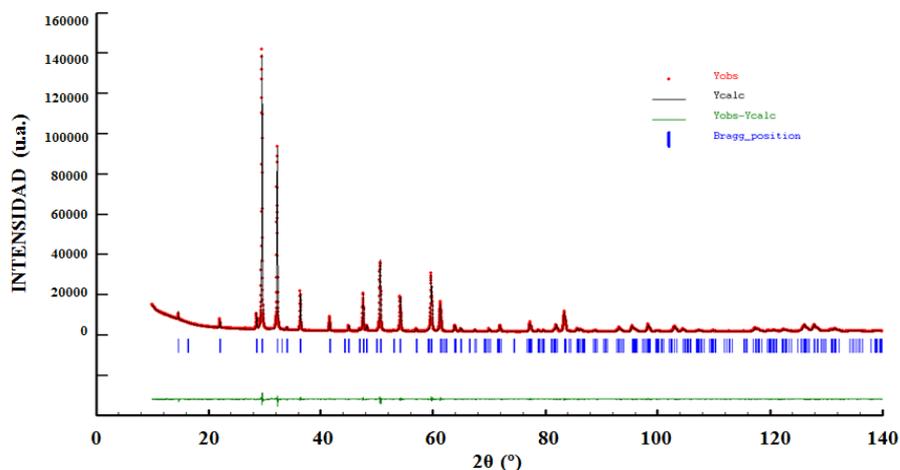
Los patrones de difracción de polvo para muestras  $YIn_{1-x}Mn_xO_3$  se muestran en la Figura 2; estos permiten identificar una fase de tipo estructural  $YInO_3$  (Grupo Espacial  $P6_3cm$ ). Esto indica una gama completa de solubilidad para este sistema desde  $x=0.0$  hasta  $x=0.1$ , tal como lo menciona la literatura [3].



**Figura 2.** Patrones de difracción de Rayos X de polvo para la serie  $YIn_{1-x}Mn_xO_3$  ( $x=0, 0.05, 0.10$ ). Sobre cada curva se muestra el color del polvo obtenido.

Los parámetros de red obtenidos después de los refinamientos Rietveld (ver un ejemplo en la Figura 3) se reportan en la Tabla 1 y la evolución con  $x$  está representada en la Figura 4. Se observa una disminución de los parámetros  $a$  y  $c$  al sustituir  $In^{3+}$  por  $Mn^{3+}$ , lo que está de acuerdo a una fuerte disminución del radio iónico del sitio B de la estructura  $ABO_3$  ( $R_{In^{3+}}^{Z=VI} = 0.80\text{Å}$  y  $R_{Mn^{3+}}^{Z=VI} = 0.645\text{Å}$ ) [14].<sup>1</sup> Sin embargo, la gran diferencia de tamaño entre los cationes  $In^{3+}$  y  $Mn^{3+}$  no es isotrópica (efecto Jahn Teller) y se manifiesta principalmente en las distancias M-O apicales. Esto se observa en la disminución tanto en el parámetro de red  $c$ , como en la relación  $c/a$ , con el incremento de  $x$  como un resultado de las cortas distancias apicales Mn-O con respecto a In-O en los compuestos puros.

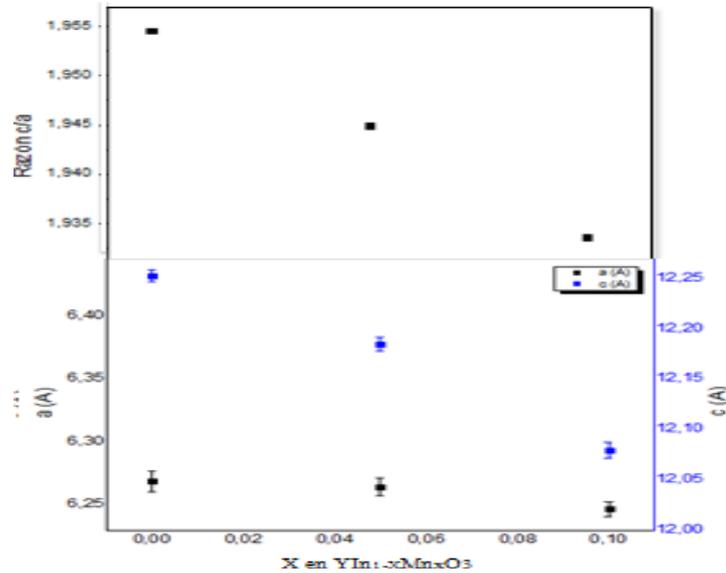
<sup>1</sup> Los radios iónicos de  $In^{3+}$  y  $Mn^{3+}$  no existen en coordinación V, así que la comparación se hizo en la coordinación octaédrica, la cual queda válida.



**Figura 3.** Resultado grafico del refinamiento Rietveld para el material  $\text{YIn}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_3$ . En rojo: puntos experimentales  $I_{\text{obs}}$ , en negro: el perfil calculado  $I_{\text{calc}}$  y en verde: la diferencia de intensidad  $I_{\text{obs}}-I_{\text{calc}}$ .

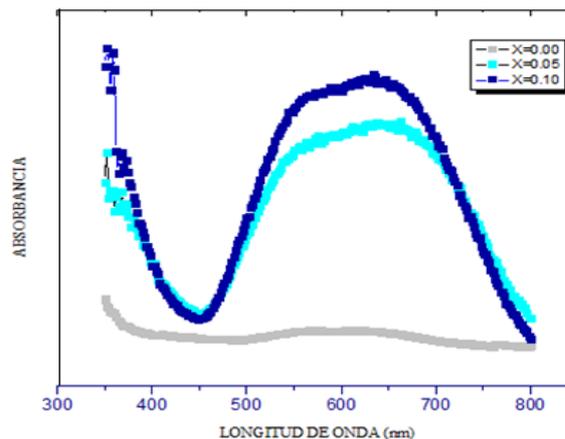
**Tabla 1.** Resultados del refinamiento Rietveld para las estructuras obtenidas.

Parám.	$\text{YIn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$			$\text{YIn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ (azul)	$\text{YIn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ (amarillo)	$(\text{Y,Zr})\text{In}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$
	$x=0.00$	$x=0.05$	$x=0.10$	$x=0.10$	$x=0.10$	$x=0.10$
$a = b$ (Å)	6.26885 (2)	6.26468 (5)	6.24682 (5)	6.25160 (5)	6.2530 (2)	6.26690 (5)
$c$ (Å)	12.2526 (1)	12.18446 (13)	12.07934 (16)	12.2060 (2)	12.2092 (6)	12.22230 (9)
$V$ (Å <sup>3</sup> )	416.999 (5)	414.128 (8)	408.218 (7)	413.129 (7)	413.425 (29)	415.708 (5)
$R_p$	2.08	1.98	1.87	2.31	3.95	2.49
$R_{wp}$	2.89	2.77	2.48	3.11	5.14	3.43
$R_{exp}$	1.84	1.76	1.72	2.32	3.84	2.03
<b>GoF</b>	2.45	2.48	2.08	1.79	1.80	2.87



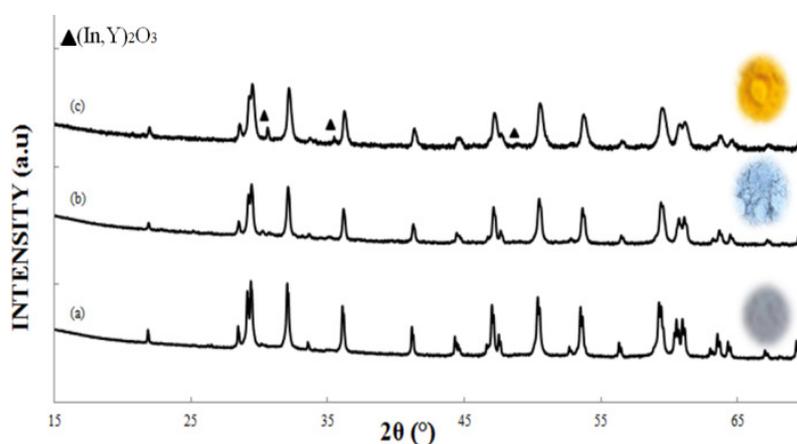
**Figura 4.** (abajo) Evolución con  $x$  de los parámetros de red  $a$  y  $c$ , y (arriba) de la relación  $c/a$  en la serie  $YIn_{1-x}Mn_xO_3$  ( $x= 0, 0.05$  y  $0.10$ ).

Las soluciones sólidas  $YIn_{1-x}Mn_xO_3$  muestran un color azul. Sin embargo, se observó que una mayor sustitución intensifica el color, que es nulo para  $x = 0.0$ . Los espectros de reflectancia difusa se muestran para estas muestras en la Figura 5. Se observa una fuerte absorción en la región del rojo-verde espectral y una débil absorción en la zona azul, responsable del color observado. A la diferencia de los iones de transición en coordinación octaédrica, la ausencia de centro de simetría en la coordinación bipiramidal trigonal implica transiciones entre términos espectroscópicos más intensas por la ausencia de regla de Laporte.



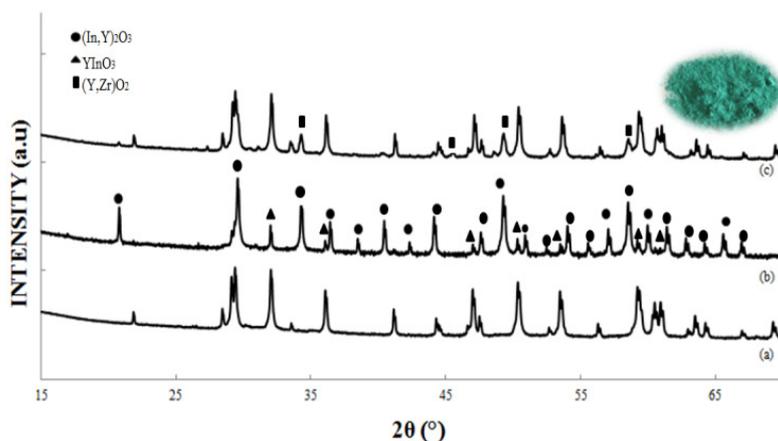
**Figura 5.** Espectros de reflectancia difusa para la solución sólida  $YIn_{1-x}Mn_xO_3$  ( $x=0.0, 0.05$  y  $0.10$ )

En la Figura 6 se reportan los patrones de DRX de dos materiales de la serie  $\text{YIn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ , ambos con  $x=0.10$  y de estructura tipo  $\text{YInO}_3$ . Uno de ellos presenta una impureza de tipo estructural  $(\text{In},\text{Y})_2\text{O}_3$  y como puede observarse es de color amarillo como el reportado en la literatura, donde el hierro está probablemente en forma  $\text{Fe}^{3+}$  en el sitio de coordinación BPT [4]. El refinamiento de los parámetros de red confirma la presencia del metal de transición en la estructura  $\text{YInO}_3$ , siendo los valores refinados inferiores a las del compuesto puro ( $R_{\text{Fe}^{3+}}^{Z=VI} = 0.645\text{\AA}^1$ ) [14]. El otro compuesto de la misma estequiometría, por su parte, presenta un color azul muy claro y opaco, pese a que se preparó utilizando el mismo método de síntesis donde cuya única variable fue la cantidad de ácido cítrico, mayor en este caso. Tal diferencia entre los materiales, podría deberse a la presencia del hierro con una valencia diferente a +III. Esto considerando la posible reducción del hierro debido al medio ácido orgánico reductor, formándose el ion  $\text{Fe}^{2+}$ , el cual, posteriormente, se pudo haber estabilizado en los sitios BPT de la estructura hexagonal.



**Figura 6.** Patrones de difracción de Rayos X de polvo de (b,c) las muestras  $\text{YIn}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$  en comparación a (a)  $\text{YInO}_3$ . Las muestras (b) y (c) corresponden a razones  $\text{H}_3\text{Cit}:\text{Y}=9:1$  y  $3:1$ , respectivamente.

Cuando se trata de introducir el ion  $\text{Cu}^{2+}$  ( $d^9$ ) en la estructura  $\text{YInO}_3$ , se obtiene principalmente una fase cubica de tipo  $(\text{Y},\text{In})_2\text{O}_3$  y muy poco de la fase hexagonal de nuestro interés. El color de la muestra es blanco. Al modificar la matriz, se obtiene la solución sólida  $\text{Y}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{In}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_3$  de estructura hexagonal con un color turquesa brillante, la impureza principal correspondiendo a una fase cubica de tipo fluorita y de composición  $(\text{Zr},\text{Y})\text{O}_{2-\delta}$ , lo cual podría deberse a que la relación  $\text{Zr}:\text{Cu}$  que debe tenerse en cuenta no es 1:1 sino un poco menor para el ión  $\text{Zr}^{4+}$  (Figura 7).



**Figura 7.** Patrones de difracción de Rayos X de polvo para (a)  $YInO_3$ , (b)  $YIn_{0.9}Cu_{0.1}O_3$  e  $Y_{0.9}Zr_{0.1}In_{0.9}Cu_{0.1}O_3$ . Actualmente se están buscando las condiciones óptimas para su obtención como fase pura antes de empezar el estudio de sus propiedades ópticas.

### 3 CONCLUSIONES

Se ha comprobado que la sustitución de los cationes  $Mn^{3+}$  y  $Fe^{3+}$  en el sitio de geometría BPT de la estructura  $YInO_3$  genera un intenso color brillante azul y amarillo, respectivamente [3,4]. Se confirmó también que la sustitución de  $Cu^{2+}$  en el sitio BPT del ion  $In^{3+}$  se realiza sustituyendo el catión  $Y^{3+}$  por el dopante tetravalente  $Zr^{4+}$ , obteniendo un color turquesa brillante. También se ha encontrado que las condiciones de síntesis del compuesto sustituido con hierro podían influir sobre los resultados, posiblemente debido a la estabilización del ion  $Fe^{2+}$  en el sitio BPT. Un nuevo trabajo de investigación que busca introducir los metales de transición Co y Ni en la matriz  $YInO_3$  también se está desarrollando en vista de los resultados obtenidos para el cobre. Los espectros de reflectancia difusa para la serie  $YIn_{1-x}Mn_xO_3$ , realizan aportes al entendimiento de la relación estructura-propiedad que da origen a la generación de color. Esto, a su vez, facilita la búsqueda de otros nuevos pigmentos cerámicos (como los obtenidos con cobre) medioambientalmente amigables y con una excelente estabilidad química y térmica; los cuales podrían ser empleados en pinturas, plásticos, lámparas fluorescentes compactas, láseres, sensores de luminiscencia, etc.

### 4 AGRADECIMIENTOS

Este trabajo fue realizado gracias al apoyo financiero (i) de la Vicerrectoría de Investigación y Extensión de la UIS por medio del proyecto n.º 5465 y (ii) del Laboratorio de Difracción de Rayos-X de la Universidad Industrial de Santander. Los autores agradecen también a los M.Sc. Mario A. Macías y Mónica V. Sandoval por su colaboración en la realización de este trabajo.

### 5 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Sreeram, K.J., "Cerium molybdenum oxides for environmentally benign pigments". *Dyes and Pigments*. Vol.75, 687-692, 2007.

2. Smith, H.M., High Performance Pigments, 1<sup>st</sup> ed., 27-40, 2002.
3. Smith, A.E., “Mn<sup>3+</sup> in Trigonal Bipyramidal Coordination: A New Blue Chromophore”. Am. Chem. Soc. Vol. 131, 17084-17086, 2009.
4. Peng, J., Chem., “New Oxides Showing an Intense Orange Color Based on Fe<sup>3+</sup> in Trigonal-Bipyramidal Coordination”. Vol. 50, 5858–5860, 2011.
5. Mizoguchi, H., “New Oxides Showing an Intense Blue Color Based on Mn<sup>3+</sup> in Trigonal-Bipyramidal Coordination”. Inorg. Chem., Vol. 50, 10-15, 2011.
6. Smith, A. E., “Synthesis and properties of solid solutions of hexagonal YCu<sub>0.5</sub>Ti<sub>0.5</sub>O<sub>3</sub> with YMO<sub>3</sub> (M = Mn, Cr, Fe, Al, Ga, and In)”. Materials Research. Vol. 46, 1–5, 2011.
7. Zhou, H.D., “Effect of Ga doping on the multiferroic properties of RMn<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>O<sub>3</sub>, R=Ho,Y”. Phys. Rev. B., Vol. 72, 224401-224405, 2005.
8. Nugroho, A.A., “Enhancing the magnetoelectric coupling in YMnO<sub>3</sub> by Ga doping”. Phys. Rev. B., Vol. 75, 174435-174439, 2007.
9. Peña, O., “Critical behavior in the perovskite-like system Y(Ni,Mn)O<sub>3</sub>”. Phys. Chem. Solids., Vol. 61, 2019-2024, 2000.
10. Katsufuji, T., “Impurity effect on the charge ordered state in manganites—in case of Sc doped manganites”. Phys. Rev. B., Vol. 69, 134434-134436, 2002.
11. Van Aken B., “Hexagonal LuMnO<sub>3</sub>”. Physical Review B. Vol. 63, 125127-125139, 2001.
12. Rodriguez Carvajal, J., “Recent Developments of the Program FullProf, Commission on Powder Diffraction [IUCr]”. Boletín 26, 12-19, 2001, <http://www.ill.eu/sites/fullprof/>.
13. Rodriguez Carvajal, J. y Roisnel, T., WinPLOTR: a Windows tool for powder diffraction patterns analysis Materials Science Forum, Proceedings of the Seventh European Powder Diffraction Conference [EPDIC 7], 118-123, 2000.
14. Shannon, R.D., Acta Cryst. A32, 751-767, 1976.